## PRODUCTION OF MODIFIED EPOXIDIZED CYCLIZED DIENE RESIN

Publication number: JP61136504 Publication date: 1986-06-24

Inventor:

NAKAZAWA MASAHIKO; NAKAYAMA MUTSUMI;

OKUBO YOSHIAKI

Applicant:

ASAHI DENKA KOGYO KK

Classification:

- international:

C08F8/00; C08F8/08; C08F8/14; C09D113/00;

C09D163/08; C08F8/00; C09D113/00; C09D163/08;

(IPC1-7): C08F8/08

- european:

Application number: JP19840259009 19841207 Priority number(s): JP19840259009 19841207

Report a data error here

# Abstract of JP61136504

PURPOSE:To product the titled resin which itself has a film-forming property and is excellent in oil resistance, heavy oil resistance and gasoline resistance, by heating a specified epoxidized cyclized diene resin in the presence of a carboxyl group-containing organic acid. CONSTITUTION:A diene resin (e.g., polyisoprene polymer of an average MW of 5,000-150,000 and a cis-1,4-bond content >=70% is heated in the presence of a Friedel-Crafts catalyst in an aromatic hydrocarbon solvent until the degree of cyclization reaches 10-70%. To the obtained cyclized diene resin, 0.02-2.0mol, per double bond of the resin, of aqueous H2O2 of a concentration >=30wt% is added, and the resin is epoxidized at 50-90 deg.C in the presence of a lower carboxylic acid in an inert solvent or a chlorinate or aromatic hydrocarbon solvent to obtain an epoxidized cyclized diene resin of an oxirane oxygen content >=0.5%. This resin is heated at 70-150 deg.C for 2-12hr in the presence of an organic acid having at least one carboxyl group (e.g., benzoic acid).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## gg 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 136504

Mint Cl.

織別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月24日

C 08 F 8/08

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法 69発明の名称

> ②特 館 昭59-259009

願 昭59(1984)12月7日 29出

正 彦 沢 伊発明 明 者. 中

Ш

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

内

大久保 薙 敬 砂発 蚏

睦

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

旭電化工業株式会社 和出 類

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

弁理士 古谷 の代理

発明の名称

⑦発

明

変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製 造法

特許請求の範囲

平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、 發化し、次いでエポキシ化して得られる。 オキ ション酸素 0.5 %以上有するエポキシ化類化ジ エン系微脂を、少なくとも1個のカルポキシル ※を有する有機酸の存在下に加熱処理すること を特徴とする変性エポキシ化理化ジェン系樹脂 の製造法。

発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野〕

本発明は、変性エポキシ化嚢化ジェン系樹脂 の製造法に関する。

詳しくは本発明は、単独で強膜形成能を有し、 耐油性、耐重油性、耐ガソリン性の良好な、色 材用(益料、印刷インキ等)に特に適した変性・ エポキシ化理化ジェン系樹脂の製造法に関する

ものである。

[ 従来の技術とその問題点]

ジェン系樹脂、例えば低分子量ポリインブレ ン重合体は、不活性有機溶剤の存在下でもフッ 化ホウ素のようなフリーデルクラフツ触線又は 硫酸、フツ酸、スルホン酸などの強酸を触媒量 加え、加熱することにより容易に現化され、得 られた惡化ポリイソブレン重合体は金属などへ の接着性、耐楽品性及び耐摩耗性に優れた特長 を有しており、盆料、印刷インキ用ピヒクルと して利用される。

しかしながら、低分子量強化ポリイソプレン 重合体は、顕化率により、塗料、印刷インキビ ヒクルとしての盆膜形成能が異なる。一般に選 化度が高くなるに従い、強固な塗膜形成能を有 するが反面硬く胞くなり、可撓性、接着性に欠 ける。そのため種々の可塑剤及び樹脂などの改 質剤との併用が試みられるが、相容性に乏しく、 どく限られた改質剤しか任意に併用できたい鮭 点がありその使用範囲が限定される。また塗膜

しかしながら、低分子量エポキシ化限化ポリイソプレン重合体が盛料ビヒクルとして、ケミカルブラント橋架及び鉛舶などの鉄鋼構築物に使用された場合、耐油性、耐重油性、及び耐ガソリン性などの汚染に対する耐久性が著しく劣り、保護監膜として、充分満足のできるものではない。

を出発物質として瑕化反応、エポキシ化反応を行ない、次いで少なくとも1個のカルポキシル基を有する有機酸の存在下に該エポキシ化理化 取合体を加熱処理する5段階を経由することにより得られる。

又ミクロ構造としては、変性エポキシ化裂化ポリインプレン食合体が盆膜形成能を有してい

[・問題点を解決するための手段]

従つて本発明の目的はこれらの欠点が解析され、且つ単独で強度形成能を有する優れた、変性エポキン化環化シェン系樹脂の製造法を提供することにある。

本発明の変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法は、平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、最化し、次いでエポキシ化して得られる、オキシラン酸素 0.5 %以上有するエポキシ化環化ジェン系樹脂を、少なくとも1個のカルポキシル基を有する有機酸の存在下に加熱処理することを特徴とする。

本発明に用いられるジェン系樹脂としては、 プタジェン、イソブレン、クロロブレン、1,3 -ペンタジェン等の単独重合体もしくはこれら の共康合体が挙げられるが、最も好ましいもの としてポリイソブレン重合体が挙げられるので、 以下これを例として説明する。

本晃明に係る、変性エポキン化環化ポリインプレン重合体は低分子量ポリイソプレン重合体

れば特に制限されるものではないが、反応性及び金膜性能上シス・1,4 結合量 7 0 %以上のものが好ましい。

## 特開昭61-136504 (3)

ようにヨウ素価の前失率で定義される。

原料のヨウ素価一級化後のヨウ素化 銀 化 率 = × 100

本発明の取化反応は、 銀化率が 1 0 ~ 7 0 % となるまで行うのが良い。 瑕化率が 1 0 % 朱満では、 金膜形成能及び強度が不足し、 7 0 %を 越えると、 二重結合が少なくなり次のエポキシ 化反応において、 相対的にエポキシ基の導入が 低下するので好ましくない。

のため必須の工程である。 現化反応を行わずエボキン化のみで変性した場合、 得られた強膜は、 粘着性があり、 強膜形成能が劣る。 このものは他の硬化樹脂を併用することにより使用が可能と考えられるが、 本発明の目的とする単独で生態形成能を有し、且つ耐油性、 耐重油性、 耐ガソリン性の優れた重合体樹脂を得ることは困難である。

我化反応法は、従来より行われている公知の方法が適用される。例えば、低分子量ポリインブルン重合体をペンゼン、トルエン、中心レンスをどの芳香族炭化水素溶媒に溶解し四塩化フリーデルクラフツ触媒又は硫酸、フツ酸、スルルン酸などの強酸の存在下で加熱するとといる。との反応に於て、触媒の種類、反応温度、密剤の使用、反応温度、応防・は目的とする重合体の強化率によって任意に避定される。

かかる機化反応の機化率は次の式で示される

せるととによって行われる。この反応に於て過酸化水素水の量は、環化ポリイソプレン賞合体に没存する二重結合 1 個あたり過酸化水素 0.02~2.0 モル好ましくは 0.3~1.0 モルとなるように配合させるのがよい。また低数カルボン酸としては例えばず酸、酢酸、プロピオン酸をどが使用でき、との中でず酸が特に好ましく、その添加量は、現化ポリイソブレン重合体中に残存する二重結合 1 個当たり、0.0 1~2.0 モル特に 0.0 5~1.5 モルが好ましい。

更にこのエポキン化反応に於て、触媒の使用は必ずしも必要ないが、例えば強酸、リンタルホン酸などの触媒やカチオン交換樹脂とで使用することが必要を使用する。本ンにはない、例えば、過能酸、過安息香酸、その他エポヤン化反応はオキンラン酸素量が 0.5 % 以上となるまで行なりことが必要であり酸素量が 0.5

76 %未満の場合、得られた変性エポキシ(悪化ポリ イソプレン重合体は目的とする耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性などの改質効果が乏しいもの となる。この様な観点からより好きしくは、4 %以上が望ましい。

こうして得られたオキシラン酸素 0.5 %以上 有するエポキシ化環化ポリイソブレン重合体を、 更に、少なくとも 1 個のカルポキシル基を有す る有機酸の存在下に加熱処理することによつて。 目的とする変性エポキシ化聚化ポリイソブレン 重合体を得ることができる。

即ち、ペンゼン、トルエン、キシレンなどの 芳香族系容群に溶解したオキシラン酸素 0.5 % 以上のエポキン化銀化ポリイソブレン重合体に、 少なくとも1個のカルポキンル基を有する、有 徴酸の存在下、70~150 ℃好ましくは、100 ~140 ℃の温度で2~1 2 時間の処理を行なつ て、本発明の変性エポキン化徴化ポリイソブレ ン重合体を得る。

本発明において使用される上記有機酸として

は、安息答敵、メテル安息香酸、エチル安息香 酸、クミン酸、ジメチル安息香酸、トリメチル 安息香酸、ヒドロヤシ安息香酸、サルチル酸、 ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、メチルサル チル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル 酸、メチルイソフタル酸、ペンセントリカルボ ン酸等の芳香族カルポン酸、アクリル酸、クロ トン酸、インクロトン酸、ピニル酢酸、メタク リル酸、アングリカ酸等の不飽和カルポン酸、 ギ酸、酢酸、ブロピオン酸、酪酸、イン酪酸、 吉草散、イソ吉草酸、メチル酢酸、ヒパリン酸、 カプロン酸、ヘプタン酸、カブリン酸、ノナン 酸、デカン酸等の超和カルポン酸、メルカプト 酢酸、メルカプトコヘク酸、8メルカプトプロ ピオン酸等のメルカプトカルポン酸、シクロヘ キサンカルポン酸の如き脂漿族カルポン酸、シ ユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ブ タピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライ ン酸、セペリン酸、マレイン酸、フマル酸、メ チルマレイン酸、メチルフマル酸等の二塩基酸、

べて著しく向上する。

更に該加熱処理工程においては、反応促進等の目的で必要に応じ、例えば、エチルアミン、トリエチルアミン、アミン、トリエタノールアミン、トリエタノールで、システルで、カーシステン、トリー(システルアミンメテル)フェノールなどの方面族系アミン、ターステン・カールなどのへかなどのへかしてもよい。

本発明の方法によつて得られた変性エポキシ 化銀化ポリインブレン重合体は、本来有してい る、接着性、耐候性、耐寒品性及び耐水性など 何ら扱うととなく、改善された耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性に優れた特徴を有し、且つ単 独で充分な強膜形成能を有するものである。

本発明の変性エポキシ化類化ポリインプレン 重合体を穏々の有機を旗に容解して、あるいは 以下の製造例で示す方法で得られた、変性エポ 樹脂酸、更にこれらの酸の金属塩等を挙げると とができとれらのうち、芳香族一塩基酸が好ま しい。

これらの有機酸の選択、あるいは組合せとオキシラン酸素 0.5 %以上のエポキシ化環化重合体に対する使用割合は改質目的に応じ、その部度決定すべきであるが、最終生成物である変性エポキシ化環化ポリインブレン重合体のオキシラン酸素量が 0.5 ~ 1 2 %になる範囲で定めればよい。本発明の目的とする変性エポキシ化理化ポリインプレン重合体のオキシラン酸素量は、接着性、可挽性及び強膜形成能上好ましくは 3 ~ 6 %である。

本発明の加熱処理工程においては、有機酸はエポキン化銀化ポリインプレン重合体と反応するだけでなく、エポキン化限化ポリインプレン重合体に対して触媒的にも働き、該重合体内部又は相互間の反応をも引き起こすとみられ、このようにして変性された該重合体は、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性等が未変性のものに比

本発明のジェン系樹脂は、逸科ビヒクルとして、クミカルブラント、微架、船舶等の鉄鋼構築物に使用可能で、特に、耐油性、耐食油性、耐ガンリン性等荷染に対する耐久性が非常によく、保護塗膜として好速である。その他、耐薬

品塗料、一般常温塗料、保全塗料、ブラスチック塗料としても好ましく用いられる。

以上本発明のジェン系樹脂の代表的例としてポリイソブレン重合体について説明したが、ポリイソブレン重合体以外の、ブタジェン、1,3-ペンタジェン等の他のジェン系樹脂もこれに準じて本発明に使用することが可能である。
(突施例)

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。ここで「部」とは、特に記載がない限り重量部をいう。

#### 赛施例·1·

温度計、提拌機、遠流器を備えた、フラスコにポリイソブレン(分子量 29,000、シス 1・4 結合、Bウ素価 368 ) 500 部をキシレン 500 部に 各解し、触線として BF<sub>5</sub>OEt<sub>2</sub> 1 部を添加し、強素下で 100 でにて 4 時間 選化反応を行なつた。反応終了後、冷却し、 Ga(CE)<sub>2</sub> で触媒を中和して产過により除去し、談費色透明な聚化ポリイ

酸価 1.7 であつた。 実施例 2

実施例 1 と同様にポリイソブレン(分子量 49,000、シス 1.4 結合、ヨウ素価 368 ) 500 部をキシレン 1100 部に容解し提拌下で 8 0 でに昇温し、BF,0Et, 2.0 %キシレン溶液 5 0 部を約 5 0 分間で滴下し、滴下後、窒素下で 120 で 4 時間保つた後、環化反応を終了した。反応終了後、冷却し実施例 1 と同様に処理し、炎費色透明な環化ポリイソブレン溶液を得た。このものを分析した結果、ヨウ素価 255 (固形分) 强化率 3 0.7 %であつた。

更にこの現化ポリインブレン器液にキシレンを加え級度補正した30%路液750部を提拌下80℃に昇退し80%半酸9.4部とリン酸0.1部の混合液及び60%温酸化水素水46.2部を約30分間で満下し、満下後間温度にて4時間保つた。反応後pi=7まで水洗し、共沸脱水及び過縮して、エボキシ化強化ポリインブレンの50%溶液を得た。このものを分析した結果、

ソプレン溶液を得た。 このものを分析した結果。 ョウ業価 242 (固形分) 環化率 3 4.2 % であつ

更にこの強化ポリイソブレン溶液にキシレンを加えた40%溶液1000部を撹拌下80℃に 昇温し、80%半酸26.7部とリン酸0.2部の 混合液及び60%過酸化水素水118.3部を約2 時間で滴下し、核下後、阿温度にて4時間保つ た。反応後、DE=7まで水洗し、共沸脱水及び 漫雑して、エボキシ化塩化ポリイソブレンの50 %溶液を得た。

このものを分析した結果、オキシラン酸素量 4.3%(固形分)であつた。

次にエポキン化理化ポリインプレン50%を 液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0 5 部 を加え、窒素下で 135 ℃に昇温し、6 時間反応 化 を行い、淡黄色透明な変性エポキン型化ポリイ ソブレン溶液を得た。このものを分析した結果、 不揮発分 5 1.7 %、粘度 110 ポイズ/ 2 5 ℃、 また固形分としてのオキンラン酸素量 4.1 %、

オキシラン酸素 2.9 % ( 固形分 ) であつた。

次にエポキン化環化ポリインプレン 5 0 多密 被 200 部に安息香酸 7 部とイミダゾール 0.3 部 を加え窒素下で 120 でに昇温し、 6 時間反応を 行い炎 4 褐色透明な変性エポキン化聚化ポリイ ソプレン溶液を得た。 このものを分析した結果、 不揮発分 5 2.0 %、 粘度 110 ポイズ/ 2 5 で、 また固形分としてオキンラン酸素 2.6 %、酸価 1 8.4 であつた。

#### 事 銘 例 3

奥施例 2 で得られた限化ポリインブレン 3 0 % 存被 750 部に 8 0 % 半酸 1 1.5 部とリン酸 0.1 部の混合液及び 6 0 % 過酸化水素水 8 8.7 部を約 1 時間で満下し反応温度及び処理条件などは 実施例 2 と同様に行い、エポキン化 環化ポリインブレンの 5 0 % 溶液を得た。 このものを分析した結果、オキシラン酸素 4.7 % ( 固形分 ) であつた。

次にエポキン化瑕化ポリインプレン 5 0 % 溶液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0.3 部

脂の性能を表 - 1 に示す。

を加え窒素下 155 でに昇返し、 6 時間反応を行い、 飲食福色、透明な変性エポキシ化職化ポリイソプレン溶液を得た。 このものを分析した結果、不揮発分 5 2.0 %、 粘度 130 ポイズ/ 2 5

でまた固形分として、オキシラン酸素 4.4 %、

殷価 1.8 であつた。

#### 实施例 4

央施例 3 で 税 6 れた オキンラン 酸 次 4.7 % のエポキン 化 酸 化 ポリイン ブレン 5 0 % 溶液 200 部 に アクリル酸 0.5 部を 加え、 酸 業 下で 135 で に 丹 温 し、 4 時間 反応 を 行い、 炎 黄 色 透 明 な 変性 エポキン 酸 化 ポリイン ブレン 溶液 を 得 た。 と の 5 の を 分析 した 結 果、 不 輝 発 分 5 0.5 % 、 粘 度 280 ポイズ / 2 5 で ま た 固 形 分の オキンラン 酸素 4.5 % 酸 価 1.2 で あ つ た 。

#### 比較例1~3

実施例 1 ~ 3 でそれぞれ得られた、未変性エポキン化環化ポリインブレンを比較例 1 ~ 3 の 街脂とする。

以下これらの実施例及び比較例で得られた樹

去 - +

								_
<b>重合体</b>	<b></b>	突施例 1	突施例 2	突施例 3	夹施例 4	比較例1	比較例 2	比較例 5
未変性エポキシ化		5 4.2	. 3 0.7	3 Q.7	8 0.7	3 4.2	3 0.7	5 0.7
選化ポリインプレン	オキシラン酸素(%)	4.5	2.9	4.7	4.7	4.3	2.9	4.7
	変性剤及び	安息香酸	安息香酸	安息香粮	アクリル黴	_	_	
変性エポキシ化	添加量(wt%)	1	7	1	0.5	-	<b> </b>	_
現化ポリインプレン	オキシラン酸素(%)	4.1	2.6	4.4	4.5	-	-	-
	酸価	1.7	1 8.4	1.8	1.2	-	-	_
<b>金</b> 膜	性能	<u>-</u>			·	<del></del>		
膜厚	( 4 )	3 5	3 5	5 5	3 6	3 4	5 5	8 5
硬 度(鉛筆	三菱uni,荷重 500*)	В	E.	В	В	В	R	В
ゴバン目	(/100)	100	95	100	100	100	80	100
屈 曲(中		<b>©</b>	0	<b>6</b>	<b>©</b>	<b>©</b>	Δ	•
衡 翠 (1/2/1)	ンチデユポン式 300 ァー5 0 as )	0	0~0	Ó	<b>©</b>	0	_	<b>©</b>
工業用ガソリン。	4号 (24 n 表演)	0	<b>©</b>	<b>©</b>	0	×	·×	4
C 1É	油 (24h 表读)	<b>©</b>	•	Ø	<b>©</b>	×	×	<b>A</b> .
塩 水 改	改 (7日間)	0	0	©	<b>©</b>	<b>©</b>	0	•
耐 光 性 ( 1 5	W 殺菌灯 4 8 L照射)	<b>©</b>	<b>©</b>	<b>©</b>	<b>©</b>	· •	0	6

◎:異常なし,○:値かに変化,△:悪い,×:極めて悪い

### 1. 強装条件

- 1) 益義ワニス;各種重合体単独50%キシレン溶液(可塑剤なし)
- 2) 盗 英 方 法 ; 軟 鍋 板 ( 8PCC-8B研摩 + 280 0.6×50×150m/m )にナイフコーターで約Net70μ 盤 布
- 3) 乾 練;7日間室區にて自然乾燥

上記結果から明らかなように、本発明品は、本来有している性能を何ら摂うととなく、耐ガ ソリン性及び耐重油性が改善されている。 実施例5~10

実施例1及び2 に準じ、表 2 に示される条件で、変性エポキシ化環化ポリインブレンを得た。また、実施例10で得られた未変性エポキシ化環化ポリインブレンを比較例4の樹脂とした。これらの樹脂の物性を表 - 2 に示す。

表 - 2

	-	<b>X</b> #	突施例 5	実施例 6	奖施例?	突施例8	実施例 9	実施例10	比較何 4
使用ポリイン	フレン	分子量	4 7,000	27,000	50,000	27,000	4 7 0,0 0 0	5 0,0 0 0	50,080
未変性エポキシ化	趣 化	定 (%)	5 5	4 5	5 4	2 9	2 1	1 7	1 7
<b>単化ポリイソブレン</b>		/酸素 (%)	1.0	3.1	4.5	5.5	8.1	1 2.4	1 2.4
	<b>实 性</b> 剂	2 U	安息香酸	p-tert-ブチル 安 息 香 酸	アクリル酸	メタアクリル酸	安息香酸	安息香酸	-
変性エポキシ化	1 tos /// 22	t (#t%)	7	8	1	0.5	1	1	_
銀化ポリイソブレン	オキシラン	一酸素 (%)	0.7	2.7	4.0	4.8	7.5	1 1.2	_
	政	価	1 9.8	5.6	1.1	0.8	1.5	1.2	_
放 誤	性	触							
金 膜	乾	蝇 性	直	Д	Д	Ą	若 干 タツク有り	タツク有り	タツク有り
<b>3</b> 12	ン B /	/ 100	6 0	7 5	100	100	100		-
屈 銫	(φ <sub>1,228</sub> -1	6 1 8 0°)	۵	0~4	Ç	<del>U</del>	<b>©</b>	~	-
工祭用ガソ	リン4号	241 授资	0	<b>७~</b> ∪	<b>©</b>	60	<b>©</b>	0	△~×
o <u>1</u> 11	油	2 4 1 投资	0	<b>©~</b> O	٥	6	<b>©</b>	0	△~×
計 塩	水 性	7 B (M)	0	<b>©~</b> O	Ø	<b>©</b>	•	0	۵